

수열합성법으로 성장된 산화아연 나노막대의 특성 및 열처리 효과

전수민^a · 김민수^a · 김근식^a · 조민영^a · 최현영^a · 임광국^a
김형근^a · 이동윤^b · 김진수^c · 김종수^d · 이주인^e · 임재영^{a*}

^a인제대학교 나노시스템공학과, 김해 621-749

^b삼성 LED, 수원 442-743

^c전북대학교 신소재공학부, 전주 561-756

^d영남대학교 물리학과, 경산 712-749

^e한국표준과학연구원, 대전 305-340

(2010년 5월 27일 받음, 2010년 7월 7일 수정, 2010년 7월 7일 확정)

수열합성법으로 실리콘 (111) 기판 위에 산화아연 나노막대를 성장하였다. 산화아연 나노막대를 성장하기 전, 실리콘 기판에 스피노딩법으로 씨앗층을 성장하였다. 산화아연 나노막대는 오토클레이브(autoclave)로 140°C에서 6시간 동안 성장하였고, 아르곤 분위기에서 300, 500, 700°C의 온도로 20분 동안 열처리하였다. X-ray diffraction (XRD), field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM), photoluminescence (PL)를 이용하여 열처리한 산화아연 나노막대의 구조적, 광학적 특성을 분석하였다. 모든 산화아연 나노막대 시료에서 c-축 배향성을 나타내는 강한 ZnO (002) 회절 피크와 약한 ZnO (004) 회절 피크가 나타났다. 열처리 온도가 증가함에 따라 산화아연 나노로드의 residual stress는 compressive에서 tensile로 변하였다. Hexagonal 형태의 산화아연 나노로드를 관찰하였다. 산화아연 나노로드의 PL 스펙트럼은 free-exciton recombination에 의해 3.2 eV에서 좁은 near-band-edge emission (NBE) 피크와 산화아연 나노막대의 결함에 의해 2.12~1.96 eV에서 넓은 deep-level emission (DLE) 피크가 나타났다. 산화아연 나노막대를 열처리함에 따라, NBE 피크의 세기는 감소하였고 DLE 피크는 열처리에 의해 발생한 산소 관련 결함에 의하여 적색편이 하였다.

주제어 : 산화아연, 나노막대, 열처리, X-ray diffraction, photoluminescence

I. 서 론

산화아연(ZnO)은 상온에서 3.37 eV의 넓은 밴드갭을 갖는 직접천이형 화합물반도체로써, 청색 및 자외선 영역에서 발광이 가능하여 차세대 레이저 다이오드(LD) 소자 [1]와 발광 다이오드(LED) [2,3] 등의 광소자의 활용이 가능하다. 또한 산화아연은 nanowire [4], nanorod [5], nanobelt [6], nano-tube [7], nanoneedle [8] 등의 다양한 나노구조로 성장이 가능하고, 이와 같은 1차원 나노구조체에 대한 연구가 집중적으로 이루어지고 있다. 1차원 나노구조체는 열증착법(thermal evaporation) [9], 기상-액상-고상-성장법(vapor-liquid-solid method) [10], 기상이송법(vapor transport) [11], 펄스 레이저 증착법(pulsed laser deposition method) [12], 화학기상증착법(chemical vapor deposition) [13], 유기금속기체성

장법(metalorganic vapor-phase epitaxial growth) [14], 수열합성법(hydrothermal method) [15]으로 성장되고 있다. 이런 다양한 성장법 중에서 수열합성법은 비교적 저온에서 간단하고 쉽게 1차원 나노구조체를 대면적의 기판에 성장할 수 있기 때문에 산업에 응용가능성이 매우 높아 나노구조체의 성장에 많이 활용된다.

실리콘 기판은 저렴하고 대면적의 기판으로써 열전도성, 전기전도성, 공정의 용이성, 소자집적도 등의 측면에서 많은 장점을 갖는다 [16]. 하지만, 실리콘 기판과 산화아연의 큰 격자 부정합(lattice mismatch)과 열팽창계수(thermal expansion coefficient) 차이는 실리콘 기판 위에 성장된 산화아연의 특성을 저하시킨다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 산화아연의 열처리에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다 [17-19]. 하지만, 열처리에 따른 산화아연 나노구조

* [전자우편] jyleem@inje.ac.kr

체의 특성 변화는 중요한 연구분야 중 하나임에 불구하고, 이에 대한 분석 및 이해가 충분히 이루어지지 않고 있다.

본 연구에서는 스펀코팅법(spin-coating sol-gel method)으로 씨앗층(seed layer)이 형성된 실리콘 기판에 수열합성법을 이용하여 산화아연 나노막대를 성장하였다. 그리고 열처리 온도에 따른 산화아연 나노막대의 구조적/광학적 특성 변화를 연구하였다.

II. 실험

산화아연 나노막대를 성장하기 위하여 실리콘(111) 기판을 사용하였다. 산화아연 나노막대를 성장하기 전, 실리콘(111) 기판을 황산(H_2SO_4)과 과산화수소수(H_2O_2)을 4 : 1의 비율로 혼합한 용액에 110°C의 온도에서 15분 간 세척하였고, 흐르는 탈이온수(deionized water)에 2분 간 세정하였다. 그리고 HF와 탈이온수를 1 : 9 비율로 혼합한 용액에 1분 간 세척하였고, 흐르는 탈이온수에 2분 간 세정을 한 후, 질소가스(6N)로 건조하였다. 스펀코팅법으로 씨앗층을 성장하기 위하여 0.6몰(mole)의 zinc acetate dihydrate와 0.6몰의 2-methoxy-ethanol을 1 : 1 비율로 용해하고 monoethanlamine (MEA)을 안정제로 첨가하였다. 그리고 60°C에서 2시간 동안 열을 가하면서 교반을 시킨 후, 하루 동안 자연냉각을 시켜 sol-용액을 준비하였다. 준비된 sol 용액을 3,000 rpm에서 20초 간 스펀코팅한 후, 300°C에서 10분 동안 전처리(preheat)하여 gel 상태의 씨앗층을 성장하였다. 동일한 과정으로 스펀코팅을 3회 반복한 후, 550°C에서 1시간 동안 후처리(postheat)하여 씨앗층의 재결정화가 이루어지게 하였다. 씨앗층이 형성된 실리콘 기판에 산화아연 나노막대를 성장하기 위하여, 0.3몰의 zinc nitrate hexahydrate와 hexamethylenetetramine (HMT)을 탈이온수에 용해시켜, 수열합성법으로 140°C에서 6시간 동안 성장시켰다. 열처리 온도에 따른 산화아연 나노막대의 특성 변화를 연구하기 위하여, 아르곤 분위기에서 300, 500, 700°C에서 20분 동안 열처리하였다. 산화아연 나노막대의 구조적 특성을 분석하기 위하여 X-ray diffraction (XRD)과 field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM)를 이용하였고, 광특성을 분석하기 위하여 photomultiplier tube (PMT)가 장착되어 있는 1-m single-grating monochromator와 325 nm 파장의 He-Cd 레이저를 사용하여 photoluminescence (PL)를 측정하였다.

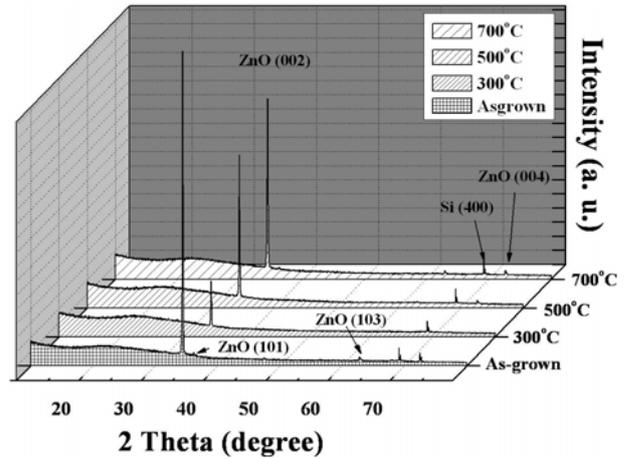


Figure 1. XRD pattern of the as-grown and ZnO nanorods annealed at the various annealing temperatures.

III. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 as-grown 시료와 아르곤 분위기에서 300, 500, 700°C로 20분 간 열처리한 시료의 XRD 회절패턴이다. As-grown 시료에서 (002), (101), (103), (004) 회절 피크가 나타났고, (002) 회절 피크의 세기가 가장 높았다. 산화아연은 (001) basal plane에서 표면 에너지가 가장 낮기 때문에, 기판 표면에서 수직방향인 c축으로 쉽게 형성된다 [20]. (101)과 (103) 회절 피크는 실리콘 기판과 산화아연 나노막대의 큰 격자부정합에 의한 misorientation에 기인한 것이다. 열처리 후, misorientation에 의한 (101)과 (103) 회절 피크가 크게 감소하였다. 열처리를 한 시료들의 (002) 회절 피크 세기는 as-grown 시료의 (002) 회절 피크 세기보다 낮았다. 이것은 열적으로 유도된 격자 결함(thermal induced lattice defect)에 의한 것 [21]으로 보고되고 있다. 하지만, 열처리 온도가 300°C에서 700°C로 증가함에 따라 (002) 회절 피크의 세기는 점차적으로 증가한다. 이것은 300°C 이상의 열처리 온도에서는 산화아연 나노막대가 재결정화(recrystallization)되기 시작하고, 열처리 온도가 증가함에 따라 더 많은 열 에너지가 가해지기 때문에 재결정화 속도는 증가한다. 이러한, 열처리에 의한 산화아연 나노막대의 재결정화는 나노막대 내부의 구조적인 결함을 줄일 수 있고 [22], misorientation을 줄일 수 있다. 그러므로 열적으로 유도된 격자 결함에 의한 (002) 회절 피크의 세기 감소가 재결정화에 의해 보상되기 때문에 열처리 온도가 증가함에 따라 (002) 회절 피크의 세기가

점차적으로 증가한 것으로 예상된다. 하지만, 본 실험에서 사용된 열처리 온도는 산화아연 나노막대가 충분히 재결정화되는 온도인 900°C [22] 보다 낮기 때문에 열처리된 시료의 (002) 회절 피크 세기가 as-grown 시료의 (002) 회절 피크 세기보다 높지 않았다.

Fig. 2는 as-grown 시료와 아르곤 분위기에서 300, 500, 700°C로 20분간 열처리한 시료의 열처리 온도에 따른 잔류 응력(residual stress)을 나타낸 것이다. 잔류 응력 σ 는 다음의 식으로 구할 수 있다 [23].

$$\delta = \frac{2c_{13}^2 - c_{33}(c_{11} + c_{12})}{2c_{13}} \frac{c - c_0}{c_0} \quad [GPa] \quad (1)$$

여기에서 c_{ij} ($i, j = 1, 2, 3$)는 다른 배향(orientation)에서 탄성 계수(elastic constant)를 나타낸다. 그리고 c 는 산화아연 나노막대의 격자상수(lattice constant)이며, 다음의 식으로 주어진다.

$$c = 2d_{002} = \frac{\lambda}{\sin\theta} \quad (2)$$

여기에서 λ 는 X-ray 파장(wavelength)이고, θ 는 Bragg diffraction angle이다. 식 (1)의 c_{ij} ($i, j = 1, 2, 3$)는 $c_{11} = 208.8$ GPa, $c_{12} = 119.7$ GPa, $c_{13} = 104.2$ GPa이고, 산화아연 나노막대의 residual stress는 다음의 식 (3)으로 얻을 수 있다. Residual stress σ 의 값이 양의 값이면 tensile stress를 갖고, 음의 값이면 compressive stress를 갖는다.

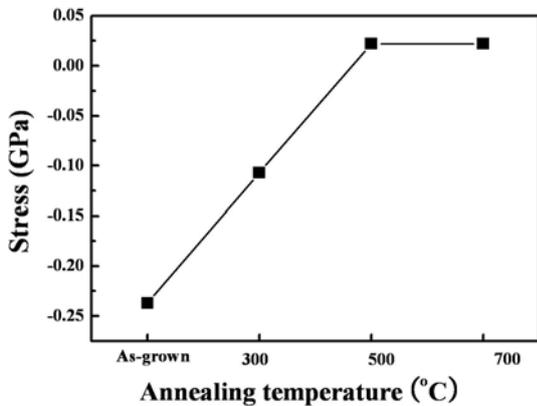


Figure 2. Residual stress of the as-grown and ZnO nanorods annealed at the various annealing temperatures.

$$\delta = -233 \frac{c - c_0}{c_0} \quad [GPa] \quad (3)$$

산화아연에서 잔류응력은 열적 요소(thermal component)와 진성 요소(intrinsic component)에 기인한다 [24]. 열적 잔류응력 실리콘 기관과 산화아연의 열팽창계수 차이에 의한 것이다. 산화아연의 열팽창계수는 $4.75 \times 10^{-6} K^{-1}$ 이고 실리콘의 열팽창계수는 $2.6 \times 10^{-6} K^{-1}$ 로 [25], 산화아연의 열팽창계수가 실리콘의 열팽창계수보다 크다. 따라서 산화아연 성장 후 상온으로 내리는 동안 산화아연은 인장응력을 갖게 된다. 반면, 진성 잔류응력 산화아연 결정의 불완전성(imperfection)에 의한 것이다. 일반적으로 실리콘 기관에 성장된 산화아연은 열적 인장 응력 요소(thermal tensile stress component)보다 압축응력 요소(compressive stress component)에 의해 더 큰 영향을 받기 때문에 압축 잔류응력을 갖는다 [26,27]. As-grown 시료의 잔류응력은 -0.237 GPa로, 인장응력이다. 300°C에서 열처리된 시료에서는 인장 잔류응력이 -0.107 GPa로 감소하였다. 열처리 온도가 500°C로 증가함에 따라 잔류응력은 0.022 GPa로써 인장응력으로 바뀌었다. 이것은 열처리에 의해 산화아연 나노막대가 재결정됨에 따른 것으로 예상된다 [28]. 그리고, 700°C에서 열처리된 시료의 잔류응력은 500°C와 비교했을 때 큰 변화는 보이지 않았다. 열처리를 함에 따라 응력이 relaxation 되었는데, 이것은 Mei et al. [29]에 의해 보고된 바 있다.

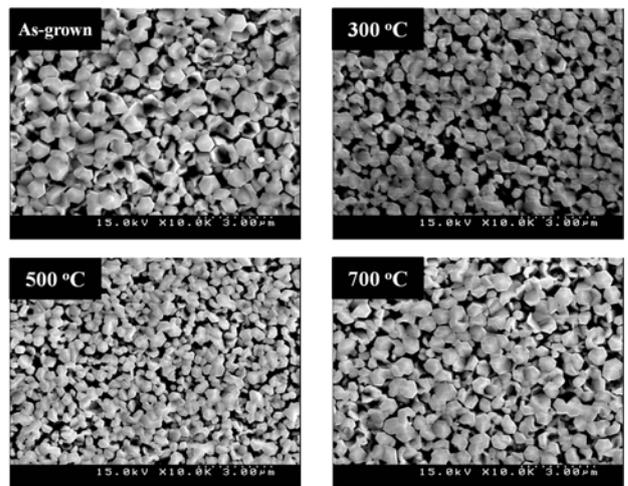


Figure 3. SEM images of the as-grown and ZnO nanorods annealed at the various annealing temperatures.

Fig. 3은 As-grown 시료와 아르곤 분위기에서 300, 500, 700°C로 20분간 열처리한 산화아연 나노막대의 SEM 이미지이다. 산화아연 나노막대는 hexagonal 형태로 성장되었고, 나노막대의 직경이 일정하지는 않았다. 삽입된 이미지는 각 시료의 단면 이미지이다. 산화아연 나노막대는 기판에 수직방향으로 성장하였으며, 평균적인 길이는 약 3 μm 이고, 열처리 온도 변화에 따라 큰 변화는 관찰되지 않았다. 이는 Yang et al. [11]의 실험 결과와도 일치한다.

Fig. 4는 As-grown 시료와 아르곤 분위기에서 300, 500, 700°C로 20분 간 열처리된 시료의 열처리 온도에 따른 PL 스펙트럼이다. 모든 시료에서 free exciton recombination에 의한 near-band-edge emission (NBE)과 아연 공공(zinc vacancy), 산소 공공(oxygen vacancy), 침입형 아연(interstitial zinc), 침입형 산소(interstitial oxygen) 등과 같은 결함에 의한 deep-level emission (DLE)이 나타났다 [30-33]. 열처리 후, NBE 피크의 위치는 크게 변하지 않았고, 세기는 감소하였다. 이러한 NBE의 세기 감소는 열처리 과정에서 산화아연 나노막대의 표면에 산소 공공의 형성에 의한 열적으로 활성화된 비발광 재결합 메커니즘(thermally activated non-radiative recombination mechanism)에 기인한다. Choi와 Ma [34]는 열처리 과정에서 형성된 산소와 관련된 결함에 의해 비발광 재결합 중심(non-radiative recombination center)이 존재하게 된다고 보고하였다. Fig. 4의 삽입 그림에서는 As-grown 시료와 아르곤 분위기에서 300, 500, 700°C로 20분 간 열처리한 산화아연 나노막

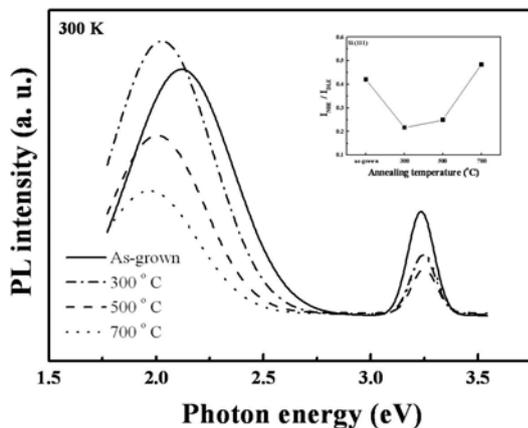


Figure 4. PL spectra of the as-grown and ZnO nanorods annealed at the various annealing temperatures. (The insert shows the intensity ratio (I_{NBE}/I_{DLE}) as a function of annealing temperatures.)

대의 NBE와 DLE의 발광세기 비율을 나타내었다. NBE와 DLE의 발광세기 비율은 산화아연 나노막대의 결정성 및 광 특성을 평가하는 방법으로 잘 알려져 있다 [38]. 산화아연 나노막대를 300°C에서 열처리 함에 따라 NBE와 DLE의 발광세기 비율이 크게 감소하였으나 온도가 증가함에 따라 점차 증가하는 경향을 보였다. 이러한 결과는 Fig 1의 XRD 회절 패턴에서 ZnO (002) 회절 피크의 세기와 유사한 경향을 나타낸다. 이것은 NBE와 DLE의 발광세기 비율과 결정성이 밀접한 관계가 있음을 나타낸다. As-grown 시료의 DLE 피크의 위치는 2.12 eV (585 nm, yellow emission)이었다. Yellow 영역에서의 DLE 피크 발광은 침입형 산소에 의한 것으로 보고되고 있으며, 침입형 산소는 침입형 산소 중심(interstitial oxygen center)에 깊이 포획되어 있는 정공(hole)과 전도대 근처에 위치한 전자(electron)와의 재결합에 의한 것으로 알려져 있다 [35-37]. 열처리된 시료의 DLE 피크의 위치는 열처리 온도가 증가함에 따라 각각 2.02 eV(614 nm), 2.01 eV(617nm), 1.96 eV(633 nm)로 적색편이(red-shift)하였으며 [39-40] 모두 orange emission 영역이었다. 또한 DLE 피크의 세기도 열처리 온도가 증가함에 따라 감소하였다. 수열합성법과 같이 수용액에서 이루어지는 화학적 성장방법의 경우 산화아연 나노막대의 표면에 탄소, 질소, 수소와 같은 다양한 작용기들이 흡수되기 쉬운데 이는 광 특성의 저하를 불러올 수 있다 [30]. 이러한 작용기들은 열처리에 의하여 휘발될 수 있으며 열처리 온도가 증가함에 따라 휘발되는 작용기의 양이 증가하여 DLE 피크의 세기를 감소시키고 광 특성을 향상시키는 것으로 사료된다. orange 발광은 리튬(Li) 또는 다른 불순물 준위에 의한 것으로 보고되고 있다 [35]. 하지만, 본 연구에서는 산화아연을 도핑하지 않았고 아르곤 분위기에서 열처리를 하였을 때, 산화아연 나노막대에서 orange 발광을 보였다. 이는 열처리에 의해 orange 발광이 나타났으므로, orange 발광은 불순물 및 분위기 가스에 의한 것이 아니라, 열처리에 의한 것으로 추측된다. 이러한 결과는 Wu et al.의 열처리된 산화아연 나노막대의 orange 발광의 결과와 일치한다 [17].

IV. 결 론

스핀코팅법에 의해 씨앗층이 형성된 실리콘 기판 위에 수열합성법으로 산화아연 나노막대를 성장하였고, 300°C,

500°C, 700°C로 열처리 하였다. As-grown 시료에서는 misorientation에 의한 다양한 방향의 회절 피크가 관찰되었으나, 열처리 후 산화아연 나노막대가 재결정화됨에 따라 (101)과 (103) 회절피크는 크게 감소하였다. 하지만, 열적으로 유도된 격자 결합에 의해 열처리된 시료의 (002) 회절 피크의 세기는 As-grown 시료의 (002) 회절 피크의 세기보다 낮았다. 열처리 온도를 증가함에 따라 산화아연 나노막대의 residual stress는 compressive stress에서 tensile stress로 바뀌었으며, relaxation되었다. 다양한 직경을 갖는 hexagonal 형태의 산화아연 나노막대의 평균적인 길이는 약 3 μm 이고, 열처리 온도 변화에 따라 큰 변화는 관찰되지 않았다. 열처리 과정에서 형성된 산소 관련 결합에 의해서 PL의 NBE 피크의 세기가 감소하였고 DLE 피크가 적색편이 하였다.

감사의 글

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. 2010-0016147).

참고문헌

- [1] Y. Ryu, T. Lee, J. A. Lubguban, H. W. White, B. Kim, Y. Park, and C. Youn, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 241108 (2006).
- [2] Z. K. Tang, G. K. L. Wong, P. Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Segawa, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 3270 (1998).
- [3] 김희수, *한국진공학회지* **18**, 384 (2009).
- [4] J. Koo, M. Lee, J. Kang, C. Yoon, K. Kim, Y. Jeon, and S. Kim, *Semicond. Sci. Technol.* **25**, 045010 (2010).
- [5] 류혁현, *한국진공학회지* **18**, 73 (2009).
- [6] X. D. Bai, P. X. Gao, Z. L. Wang, and E. G. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4806 (2003).
- [7] Y. J. Xing, Z. H. Xi, Z. Q. Xue, X. D. Zhang, J. H. Song, R. M. Wang, J. Xu, Y. Song, S. L. Zhang, and D. P. Yu, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1689 (2003).
- [8] B. W. Park, G.-C. Yi, M. Kim, and S. J. Pennycook, *Adv. Mater.* **14**, 1841 (2002).
- [9] J. S. Lee, K. Park, M. I. Kang, I. W. Park, S. W. Kim, W. K. Chom, H. S. Han, and S. Kim, *J. Cryst. Growth* **254**, 423 (2003).
- [10] Q. X. Zhao, P. Klason, and M. Willander, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process* **88**, 27 (2007).
- [11] P. Yang, H. Yan, S. Mao, R. Russo, J. Johnson, R. Saykally, Nathan, Morris, J. Pham, R. He, and H. J. Choi, *Adv. Funct. Mater.* **12**, 323 (2002).
- [12] Y. Sun, G. M. Fuge, and M. N. R. Ashfold, *Chem. Phys. Lett.* **396**, 21 (2004).
- [13] J. Wu and S. C. Liu, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **14**, 215 (2002).
- [14] W. I. Park, D. H. Kim, S. W. Jung, and G. C. Yi, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4232 (2002).
- [15] B. Liu and H. C. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 4430 (2003).
- [16] B. Lin, Z. Fu, and Y. Jia, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 943 (2001).
- [17] L. Wu, Y. Wu, X. Pan, and F. Kong, *Opti. Mater.* **28**, 418 (2006).
- [18] W. M. Kwok, A. B. Djuricic, Y. H. Leung, D. Li, K. H. Tam, D. L. Phillips, and W. K. Chan, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 183112 (2006).
- [19] B. Ha, H. Ham, and C. J. Lee, *J. Phys. Chem. Solid* **69**, 2453 (2008).
- [20] M. S. Kim, T. H. Kim, D. Y. Kim, G. S. Kim, H. Y. Choi, M. Y. Cho, S. M. Jeon, J. S. Kim, J. S. Kim, D. Y. Lee, J. S. Son, J. I. Lee, J. H. Kim, E. Kim, D. W. Hwang, and J. Y. Leem, *J. Cryst. Growth* **311**, 3568 (2009).
- [21] S. W. Xue, X. T. Zu, L. X. Shao, Z. L. Yuan, W. G. Zheng, X. D. Jiang, and H. Deng, *J. Alloy Compd.* **458**, 569 (2008).
- [22] H. J. Ko, M. S. Han, Y. S. Park, Y. S. Yu, B. I. Kim, S. S. Kim, and J. H. Kim, *J. Cryst. Growth* **269**, 493 (2004).

- [23] C. Wang, P. Zhang, J. Yue, Y. Zhang, and L. Zheng, *Physica B* **403**, 2235 (2008).
- [24] C. Li, X. C. Li, P. X. Yan, E. M. Chong, Y. Liu, G. H. Yue, and X. Y. Fan, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 4000 (2007).
- [25] L. Wang, Y. Pu, Y. F. Chen, C. L. Mo, W. Q. Fang, C. B. Xiong, J. N. Dai, and F. Y. Jiang, *J. Cryst. Growth* **284**, 459 (2005).
- [26] Z. B. Fang, Z. J. Yan, Y. S. Tan, X. Q. Liu, and Y. Y. Wang, *Appl. Surf. Sci.* **241**, 303 (2005).
- [27] M. Wang, J. Wang, W. Chen, Y. Cui, and L. Wang, *Mater. Chem. Phys.* **97**, 219 (2006).
- [28] M. L. Cui, X. M. Wu, L. J. Zhuge, and Y. D. Meng, *Vacuum* **81**, 899 (2007).
- [29] Y. F. Mei, R. K. Y. fu, G. G. Siu, P. K. Chu, Z. M. Li, C. L. Yang, W. K. Ge, Z. K. Tang, W. Y. Cheung, and S. P. Wong, *Mater. Sci. Process* **7**, 459 (2004).
- [30] L. L. Yang, Q. X. Zhao, M. Willander, J. H. Yang, and I. Ivanov, *J. Appl. Phys.* **105**, 053503 (2009).
- [31] S. A. Studeninkin, N. Golego, and M. Cocivera, *J. Appl. Phys.* **84**, 2287 (1998).
- [32] M. S. Wang, E. J. Kim, J. S. Chung, E. W. Shin, S. H. Hahn, K. E. Lee, and C. H. Park, *Phys. Stat. Sol. (a)* **203**, 2418 (2006).
- [33] X. L. Wu, G. G. Siu, C. L. Fu, and H. C. Ong, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2285 (2001).
- [34] M. H. Choi and T. Y. Ma, *J. Mater. Sci.* **41**, 431 (2006).
- [35] B. Ha, H. Hm, and C. J. Lee, *J. Phys. Chem. Solids* **69**, 2453 (2008).
- [36] H. M. Zhong, W. Lu, Y. Sun, and Z. F. Li, *Chin. Phys. Lett.* **24**, 2678 (2007).
- [37] C. Bekeny, T. Voss, B. Hilker, J. Gutowski, R. Hauschild, H. Kalt, B. Postels, A. Bakin, and A. Waag, *J. Appl. Phys.* **102**, 044908 (2007).
- [38] Y. Zhang, G. Du, B. Liu, H. C. Zhu, T. Yang, W. Li, D. Liu, and S. Yang, *J. Crystal Growth* **262**, 456 (2004).
- [39] A. B. Djurišić, Y. H. Leung, K. H. Tam, Y. F. Hsu, L. Ding, W. K. Ge, Y. C. Zhong, K. S. Wong, W. K. Chan, H. L. Tam, K. W. Cheah, W. M. Kwok, and D. L. Phillips, *Nanotechnology* **18**, 095702 (2007).
- [40] R. Yousefi and B. Kamaluddin, *Solid State Sci.* **12**, 252 (2010).

Annealing Effects on Properties of ZnO Nanorods Grown by Hydrothermal Method

Su Min Jeon^a, Min Su Kim^a, Ghun Sik Kim^a, Min Young Cho^a, Hyun Young Choi^a,
Kwang Gug Yim^a, Hyeoung Geun Kim^a, Dong-Yul Lee^b, Jin Soo Kim^c,
Jong Su Kim^d, Joo In Lee^e, and Jae-Young Leem^{a*}

^a*Department of Nano Systems Engineering, Inje University, Gimhae 621-749*

^b*Samsung LED, Suwon 442-743*

^c*Division of Advanced Materials Engineering, Chonbuk National University, Jeonju 561-756*

^d*Department of Physics, Yeungnam University, Gyeongsan 712-749*

^e*Advanced Instrument Technology Center, Korea Research Institute of Standards and Science, Daejeon 305-340*

(Received May 27, 2010, Revised July 7, 2010, Accepted July 7, 2010)

Vertically aligned ZnO nanorods on Si (111) substrate were prepared by hydrothermal method. The ZnO nanorods on spin-coated seed layer were synthesized at 140°C for 6 hours in autoclave and were thermally annealed in argon atmosphere for 20 minutes at temperature of 300, 500, 700°C. The effects of the thermal annealing on the structural and optical properties of the grown on ZnO nanorods were investigated by X-ray diffraction (XRD), field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM), photoluminescence (PL). All the ZnO nanorods show a strong ZnO (002) and weak (004) diffraction peak, indicating c-axis preferred orientation. The residual stress of the ZnO nanorods is changed from compressive to tensile by increasing annealing temperature. The hexagonal shaped ZnO nanorods are observed. The PL spectra of the ZnO nanorods show a sharp near-band-edge emission (NBE) at 3.2 eV, which is generated by the free-exciton recombination and a broad deep-level emission (DLE) at about 2.12~1.96 eV, which is caused by the defects in the ZnO nanorods. The intensity of the NBE peak is decreased and the DLE peak is red-shifted due to oxygen-related defects by thermal annealing.

Keywords : ZnO, Nanorods, Annealing, X-ray diffraction, Photoluminescence

* [E-mail] jyleem@inje.ac.kr